

AN 1992:425476 CAPLUS  
DN 117:25476  
TI Coated calcium cyanamide fertilizer granules  
IN Ebeling, Joachim  
PA SKW Trostberg A.-G., Germany  
SO Ger. Offen., 5 pp.  
CODEN: GWXXBX

DT Patent  
LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>DE 4029955</u>	A1	19920326	<u>DE 1990-4029955</u>	19900921 <-

PRAI DE 1990-4029955 19900921

AB A granular fertilizer comprises a Ca cyanamide core coated with a 1st layer of 0.5-8.0% S and/or urea and 1.0-20% CaCO<sub>3</sub> or dolomite, and a 2nd layer of 2-12% urea and/or S and 6.5-20% CaCO<sub>3</sub> or dolomite. Of the total wt., 40-90% consists of the core, 1.5-28% of the 1st layer, and 8.5-32% of the 2nd layer. The granules have high N content and are stable.

=>



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 29 955 A 1**

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 05 G 1/00**  
C 05 G 3/00  
// (C05G 1/00, C05C  
7:02, 9:00, C05D 3:02)

⑲ Aktenzeichen: P 40 29 955.4  
⑳ Anmeldetag: 21. 9. 90  
㉑ Offenlegungstag: 26. 3. 92

DE 40 29 955 A 1

㉒ Anmelder:  
SKW Trostberg AG, 8223 Trostberg, DE

㉓ Erfinder:  
Ebeling, Joachim, Dr., 8223 Trostberg, DE

㉔ **Stickstoffdüngemittel auf Basis von Kalkstickstoff**

- ㉕ Es wird ein Stickstoffdüngemittel auf Basis von Kalkstickstoff in granulierter Form beschrieben, wobei das Granulat
- (a) zu 40 bis 90 Gew.-% aus einem Kern, bestehend aus Kalkstickstoff,
  - (b) zu 1,5 bis 28 Gew.-% aus einer ersten Hülle, bestehend aus 0,5 bis 8 Gew.-% Schwefel und/oder Harnstoff und 1,0 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung sowie
  - (c) zu 8,5 bis 32 Gew.-% aus einer zweiten Hülle, bestehend aus 2 bis 12 Gew.-% Harnstoff und/oder Schwefel und 6,5 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung aufgebaut ist, wobei die chemische Zusammensetzung der ersten und zweiten Hülle nicht identisch ist.
- Dieses Stickstoffdüngemittel-Granulat zeichnet sich durch seinen hohen N-Gehalt, seine gute Lagerbeständigkeit und Kornfestigkeit sowie seine einfache und kostengünstige Herstellung aus.

DE 40 29 955 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Stickstoffdüngemittel auf Basis von Kalkstickstoff in granulierter Form.

Es ist ein bekanntes Problem, daß gekörnter, unhydratisierter Kalkstickstoff nur eine begrenzte Lagerfähigkeit besitzt, was im wesentlichen auf dessen Gehalt an freiem Calciumoxid zurückzuführen ist, der bei Feuchtigkeitseinwirkung eine Treibwirkung hervorruft.

Zur Umgehung dieses Problems kann man den Kalkstickstoff durch Behandeln mit Wasser oder wäßrigen Lösungen vollständig hydratisieren und dann mit wäßrigen Bindemitteln wie z. B. einer Calciumnitrat-Lösung granulieren. Dadurch wird seine Lagerbeständigkeit zwar erhöht, doch ist dieser Hydratisierungs- und der anschließende kostenintensive Trocknungsschritt nach Granulierung mit wäßrigen Bindemitteln mit merklichen Stickstoffverlusten verbunden, sodaß der Cyanamid-N-Gehalt vergleichsweise niedrig ist.

Eine weitere Möglichkeit, unhydratisierten Kalkstickstoff gegenüber Luftfeuchtigkeit zu stabilisieren, besteht darin, die Granulate mit Überzugsmassen zu versehen, wobei gemäß dem Stand der Technik Wachse, Kunststoffe, Schwefel u. a. hydrophobe Stoffe empfohlen werden (vgl. Ullmann's Enzyklopädie 4. Auflage Bd. 9, S. 33 bzw. die dort zitierte Literatur). Diese Granulate setzen aufgrund ihres hydrophoben Überzugs den Wirkstoff Cyanamid nur sehr langsam im Boden frei. Auf diese Weise wird die Pflanzenschutzwirkung des Kalkstickstoffs verschlechtert.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Stickstoffdüngemittel auf Basis von Kalkstickstoff in granulierter Form zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern gleichzeitig einen hohen Cyanamid-N-Gehalt und eine gute Lagerbeständigkeit gegenüber Feuchtigkeitserfall besitzt sowie die Wirkstoffe im Boden optimal freisetzt. Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Granulat

a) zu 40 bis 90 Gew.-% aus einem Kern bestehend aus Kalkstickstoff

b) zu 1,5 bis 28 Gew.-% aus einer ersten Hülle bestehend aus 0,5 bis 8 Gew.-% Schwefel und/oder Harnstoff und 1,0 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung sowie

c) zu 8,5 bis 32 Gew.-% aus einer zweiten Hülle bestehend aus 2 bis 12 Gew.-% Harnstoff und/oder Schwefel und 6,5 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung aufgebaut ist, wobei die chemische Zusammensetzung der ersten und zweiten Hülle nicht identisch ist.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß das erfindungsgemäße Düngemittel nicht nur gegen Luftfeuchtigkeit stabil ist, sondern außerdem für eine rasche Freisetzung der Wirkstoffe im Boden sorgt. Darüber hinaus weist das Granulat eine gute Bruch- bzw. Abriebfestigkeit auf, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Das Stickstoffdüngemittel entsprechend der vorliegenden Erfindung, welches als Granulat mit einer Korngröße von 0,1 bis 5 mm, vorzugsweise von 0,2 bis 3 mm vorliegt, besteht aus einem Kalkstickstoff-Kern und zwei mehrkomponentigen Hüllen.

Der Kalkstickstoff, dessen Anteil am Granulat 40 bis 90 Gew.-% ausmacht, liegt weitgehend in unhydratisierter Form vor, um einen hohen Cyanamid-N-Gehalt zu ermöglichen. Der Kalkstickstoff wird in gekörnter Form mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 3 mm eingesetzt.

Die erste Hülle des erfindungsgemäßen Düngemittelgranulats, die 1,5 bis 28 Gew.-% des Granulats ausmacht, besteht aus mindestens zwei Komponenten, nämlich aus 0,5 bis 8 Gew.-% Schwefel und/oder Harnstoff sowie 1,0 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung.

Die Hüllenkomponten üben hierbei mehrere erfindungswesentliche Funktionen aus. Zum einen wird der Kalkstickstoff vor Luftfeuchtigkeitszutritt geschützt und zum anderen wird die Kornfestigkeit des Granulats positiv beeinflusst. Darüber hinaus besitzen Kalk und Harnstoff noch eine gute Düngemittelwirkung und fördern somit bekanntermaßen das Pflanzenwachstum. Insbesondere der Harnstoff erhöht den Stickstoffgehalt des Düngemittels, welcher aufgrund des guten Aufschlusses dieser Komponenten im Boden rasch verfügbar ist und somit als Startstickstoff für die zu düngenden Pflanzen fungiert.

Unter Calciumcarbonat-Verbindung im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind sämtliche Calciumcarbonat enthaltenden Substanzen wie z. B. auf Basis von ungebranntem Kalk und/oder Dolomit zu verstehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Calciumcarbonat-Verbindungen die bei der großtechnischen Herstellung von Cyanamid, Dicyandiamid und Thioharnstoff aus Kalkstickstoff anfallenden Spezialkalke, insbesondere Cyanamidkalk, eingesetzt, die neben feinteiligem Calciumcarbonat noch einen gewissen Anteil an graphitischem Kohlenstoff enthalten. Auf diese Weise können diese Nebenprodukte einer sinnvollen Weiterverwertung zugeführt werden.

Die zweite Hülle, die 8,5 bis 32 Gew.-% des Granulats ausmacht, besteht im Prinzip aus denselben Komponenten wie die aus der ersten Hülle. Der Anteil an Harnstoff und/oder Schwefel beträgt hier jedoch 2 bis 12 Gew.-% und die Menge an der Calciumcarbonat-Verbindung 6,5 bis 20 Gew.-%. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten beide Hüllen noch bis zu 30 Gew.-% Kalkstickstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der Hüllenkomponten, wobei der Kalkstickstoff auch in hydratisierter Form eingesetzt werden kann.

Durch Variation der jeweiligen Art und Menge der Hüllenkomponten kann die Auflösegeschwindigkeit des Stickstoffdüngemittel-Granulats in weiten Grenzen gesteuert werden. Während die Komponenten Schwefel und Calciumcarbonat die Auflösegeschwindigkeit verzögern, löst sich Harnstoff vergleichsweise rasch im Boden auf. Will man deshalb ein relativ schnell wirkendes Düngemittel verwenden, empfiehlt es sich, den Anteil an Harnstoff in der zweiten, d. h. äußeren, Hülle zu erhöhen, während bei Langzeitdüngemitteln die Anteile an Schwefel und Calciumcarbonat-Verbindung in der zweiten Hülle überwiegen sollten. Für die Lagerstabilität des

erfindungsgemäßen Granulats ist es besonders vorteilhaft, den Anteil an Schwefel in der zweiten Hülle relativ hoch und den Anteil an Harnstoff relativ niedrig einzustellen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch möglich, in die Hülle des Granulats wichtige Pflanzennährstoffe wie z. B. Phosphate oder Kalisalze mit einzubauen, wobei diese Stoffe in der üblichen Konzentration eingesetzt werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Stickstoffdüngemittel-Granulats kann mit den in der Technik bekannten Vorrichtungen wie Granuliertellern oder -trommeln bzw. Granuliermischern problemlos erfolgen.

Hierzu wird der weitgehend unhydratisierte und ggf. auf 50–150°C vorgeheizte Kalkstickstoff in gekörnter Form mit einer Teilchengröße von ca. 0,1 bis 3 mm eingesetzt, dem nacheinander die beiden Hüllenkomponenten Harnstoff und/oder Schwefel ggf. auch in flüssiger Form zugesetzt und bei einer Temperatur von 100 bis 150°C aufgeschmolzen werden. Gleichzeitig mit oder nach dem Aufschmelzen der Hüllenkomponenten werden jeweils die Calciumcarbonat-Verbindung und ggf. der Kalkstickstoff aufrolliert. Es versteht sich von selbst, daß die Hüllenkomponenten für den Granuliertvorgang in feinverteilter Form ( $< 200 \mu\text{m}$ ) vorliegen müssen, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen.

Das erfindungsgemäße Stickstoffdüngemittel-Granulat zeichnet sich somit nicht nur durch seinen hohen N-Gehalt, seine guten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie gute Lagerstabilität und Kornfestigkeit, sondern auch durch seine einfache und kostengünstige Herstellung aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

#### Beispiele 1–8

Gekörnter Kalkstickstoff wird in angegebener Menge und Korngröße in einem üblichen Granulierteller auf die jeweilige Behandlungstemperatur gebracht. Anschließend wurden zum Aufbau der beiden Hüllen jeweils zunächst Harnstoff und/oder Schwefel eingetragen, bei der jeweiligen Temperatur auf der Kornoberfläche aufgeschmolzen und mit Cyanamidkalk und ggf. Kalkstickstoff abgepulvert.

Der fertige Stickstoffdüngemittel-Granulat wurde dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt und auf die angegebene Körnung ausgesiebt.

Die jeweiligen Komponenten, Mengen, Temperaturen und Korngrößen sowie Produktanalysen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Versuch		Kern (a)		Hülle 1 (b)		Cy	Ka	Hülle 2 (b)		Cy	Ka	Produktanalyse (%)	
		Ka		S	Ha			S	Ha			Cy-N	Ges.-N
1	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	440 115 0,1-3		80 115		170				190		10,05	15,82
2	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	755 138 0,1-2			27 138	65		65 115		88		17,36	19,44
3	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	870 115 0,2-2,5		8 115		15				75		19,98	22,39
4	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	520 135 0,1-2			113 135	152		75 118		140		12,02	17,75
5	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	650 140 0,5-1,5			90 140	130		60 120		70		14,88	19,76
6	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	650 135 0,1-1,5		20 135	60 135	100		40 135		100		14,87	19,89
7	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	700 139 0,2-2,5			55 139	60		55 117		60	30	17,61	21,08
8	Gew.-Teile Temp. (°C) Korngr. (mm)	550 138 0,1-1,5			90	130		60		70	70	14,81	19,73
													0,2-2

Ka = Kalkstickstoff; S = Schwefel; Ha = Harnstoff; Cy = Cyanamidkalk; Cy-N = Cyanamid-N-Gehalt; Ges.-N = Gesamt-N-Gehalt.

## Patentansprüche

1. Stickstoffdüngemittel auf Basis von Kalkstickstoff in granulierter Form, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat

a) zu 40 bis 90 Gew.-% aus einem Kern bestehend aus Kalkstickstoff

b) zu 1,5 bis 28 Gew.-% aus einer ersten Hülle bestehend aus 0,5 bis 8 Gew.-% Schwefel und/oder Harnstoff und 1,0 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung sowie

c) zu 8,5 bis 32 Gew.-% aus einer zweiten Hülle bestehend aus 2 bis 12 Gew.-% Harnstoff und/oder Schwefel und 6,5 bis 20 Gew.-% einer Calciumcarbonat-Verbindung

aufgebaut ist, wobei die chemische Zusammensetzung der ersten und zweiten Hülle nicht identisch ist.

2. Stickstoffdüngemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Teilchengröße von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,2 bis 3 mm aufweist.

3. Stickstoffdüngemittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der im Kern a) verwendete Kalkstickstoff in weitgehend unhydratisierter Form vorliegt.

4. Stickstoffdüngemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Calciumcarbonat-Verbindung ungebrannten Kalk und/oder Dolomit verwendet.

5. Stickstoffdüngemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciumcarbonat-Verbindung aus Cyanamidkalk besteht.

6. Stickstoffdüngemittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und zweite Hülle noch bis 30 Gew.-% gemahlenen oder hydratisierten Kalkstickstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der HüllenkompONENTEN enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung des Stickstoffdüngemittels nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man unhydratisiertem Kalkstickstoff in körniger Form mit einer Teilchengröße von ca. 0,1 bis 3 mm die HüllenkompONENTEN nacheinander in einer Granuliertvorrichtung aufrollt.

- Leerseite -